



Jpn. Pat. Appln. KOKAI Publication No. 50-1934

Title: Composition for forming a colorless glossy chromate coating film

Claims

1. A composition for forming a colorless glossy chromate coating film of zinc or a zinc alloy, characterized by comprising 0.5 to 30 g/l of mineral acid, 0.1 to 100 g/l of a compound producing trivalent chromium ions in a liquid, and 0.1 to 100 g/l of carboxylic acids.
2. A composition for forming a colorless glossy chromate coating film of zinc or a zinc alloy, characterized by comprising 0.5 to 30 g/l of mineral acid, 0.1 to 100 g/l of a compound producing trivalent chromium ions in a liquid, 0.1 to 100 g/l of carboxylic acids, and 0.1 g/l or more of reducing agents.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a composition for forming a colorless glossy chromate coating of zinc or a zinc alloy.

Colorless glossy chromate coatings are extremely important in the field using zinc, zinc alloys, zinc plating etc. for the purpose of improving the corrosion resistance of the surface of zinc as well as alloys with zinc as the major constituent and furthermore preserve the metallic luster of the surface.

Previously, as a composition for forming this colorless glossy chromate coating film, a solution with anhydrous chromic acid or dichromic acid and other compounds forming hexavalent chromium ions in solution as the main component is known, with an addition of mineral acids such as hydrofluoric acid or fluorides and sulfuric acid, nitric acid to these hexavalent chromium ions.

However in the above mentioned previous compositions using hydrofluoric acid or fluorides, environmental problems are caused on account of the waste liquids; moreover skill is required for the treatment process when forming colorless glossy chromate coating film because the window of an appropriate immersion time is extremely narrow with approximately 5 seconds; if this immersion time window is missed, a firefly hue characteristic of fluorine is produced. In addition, the colorless, glossy chromate coating film obtained by using this composition changes to a yellow color as a result of long-term storage and use. In addition, because of the environmental problems due to waste fluid due to such compositions, a method entirely doing away with fluorides was considered which uses a composition of hexavalent chromium and mineral acids, but in the prior art this composition is for colored chromate treatment use, and it is difficult to obtain excellent colorless glossy chromate coating film.



Such prior-art compositions for forming colorless glossy chromate coating films has various drawbacks in that the treatment time window for obtaining a good coating film is extremely narrow, and the obtained coating film changes color during the storage period etc., waste fluid thereof brings about pollution; accordingly there is a demand for researching and developing a new treatment liquid for forming a colorless glossy chromate coating film which remedies all of these drawbacks.

The present invention was made with the aim of providing a treatment liquid for forming an excellent colorless glossy chromate coating film responding to this demand. Namely, this objective is achieved through a composition comprising 0.5 to 30 g/l of mineral acid, 0.1 to 100 g/l of a compound producing trivalent chromium ions in a liquid, and 0.1 to 100 g/l of carboxylic acids

As a result of this composition according to the invention, environmental problems due to the use of fluorides are avoided altogether, it is possible to dispose of chromium metal by neutralizing the waste fluid only, moreover its use avoids coloration defects as the treatment period window is wide, and it is possible to obtain a uniform colorless coating film for treatment samples having both a large size and complicated shapes. In addition, the obtained coating film has the extremely superior property of no color changes occurring even over long periods of time.

As mineral acids for use in the present invention, the same as those used in prior-art chromate treatment liquids may be named, e.g. sulfuric acid, nitric acid etc., and their used quantity varies slightly with the concentration of the other additives, however 0.5 - 30 g/l is appropriate; when less than 0.5 g/l, it becomes difficult to form a chromate coating film, and gloss is lost if the galvanized surface is not polished. The range exceeding 30 g/l, on the other hand, is not desirable because the zinc forming the body to be treated is attacked by being dissolved.

As the substance producing trivalent chromium ions in the above mentioned mineral acid acidic solution, there may be named chromic acid salts, chromium amine complex salts and chromium thiocyno complex salts, with possible representatives being, e.g., chromium chloride, chromium nitrate, chromium sulfate, chromium hydroxide, potassium chromium sulfate, ammonium chromium sulfate, guanidine chromium sulfate, tetrathiocyanite dianiline chromium, tetrathiocyanite diammine ammonium chromate, trioxalate potassium chromate, μ -hydroxo aquoennea[?] amine dichromium chlorides, μ -hydroxo bis-pentaamminechromium chlorides, hexaammonium chromium chlorides, hexacyano potassium chromate.

The concentration in use of the above substances for producing trivalent chromium ions vary in accordance with pH and temperature and other conditions of treatment at the time of using the composition of the present invention, however in general use is possible in a range of 0.1 - 100 g/l, preferably the range of 0.5 - 100 g/l, most appropriately the range of 1.0 - 30 g/l. At a concentration of less than 0.1 g/l, no chromate coating film is formed, if used at more than 100 g/l the chromate coating film



becomes milk white, so that the result aspired by the present invention of forming a colorless glossy coating film cannot be attained.

Furthermore, the carboxylic acids of use in the present invention encompass broadly carboxylic acids and their salts, for example acetic acid, propionic acid, butyric acid, trichloroacetic acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, maleic acid, fumaric acid, tricarballic acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), propane-1,1',2,3-tetracarboxylic acid, butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid, glycolic acid, thioglycolic acid, lactic acid, β -hydroxypropionic acid, malic acid, citric acid, gluconic acid, tartaric acid, oxalacetic acid, diglycolic acid, thiodiglycolic acid, glycine, mercaptosuccinic acid, benzoic acid, phthalic acid, mandelic acid, and salicylic acid and other mono- or polyvalent aliphatic and aromatic carboxylic acids, oxycarboxylic acid, thiocarboxylic acid, as well as aminoacids etc. can be used in a wide range. To be named as particularly preferred among the above compounds are citric acid, tartaric acid, malic acid.

The quantity of use of the above carboxylic acids also varies in accordance with the kind of carboxylic acid used and its treatment conditions as well as the used quantity of mineral acid and trivalent chromium, and may be defined appropriately, however in general it is used in a range of 0.1 - 100 g/l, preferably in a range of 0.5 - 100 g/l; when using an amount smaller than the lower limit or exceeding the upper limit, the same may be said as for the substance producing trivalent chromium. As regards citric acid, tartaric acid and malic acid, an appropriate use concentration is 0.5 - 50 g/l.

When using the composition of the invention, the classical known chromating treatment method may be performed unchanged. Namely, for example when taking a zinc-plated iron plate as the sample to be treated, a colorless glossy chromate coating film is formed by immersing a zinc-plated sheet, on which previously washing etc. has been performed in the usual way, in a composition of the invention which has been adjusted to pH of about 0.5 - 4, at 5 - 50°C (preferably around room temperature) for a predetermined period and then simply washing with water and drying.

When using the composition of the invention, the preferred immersion period is about 2 to 7 times as long as with the conventional chromating treatment liquid. I.e., with the conventional chromating treatment liquid using fluorides, the immersion period for obtaining a colorless chromate coating film was about 5 - 10 seconds; if immersion is longer than that, it becomes a firefly-colored coating film, and formation of a colorless glossy chromate coating film becomes difficult, and moreover with the conventional chromating treatment liquid not using fluorides, the immersion period is about 10 - 15 seconds, like in the above case the immersion period window is about 5 seconds, and if this range was exceeded, it became a colored chromate. On the other hand, with the composition of the invention, although varying somewhat depending on the used carboxylic acid, when using citric acid or the like, the preferred immersion period window is very long with a range of 5 to 40 seconds, and not only does the treatment process become easier, but it also becomes possible to form a colorless glossy



chromate coating film uniformly on treatment bodies having a large size and complicated shape.

In accordance with the above, the present invention encompasses compositions containing mineral acids, trivalent chromium and carboxylic acids and moreover such compositions with an addition of reducing agent; with these compositions it is possible to produce a uniform colorless glossy chromate coating film while markedly broadening the treatment period window.

As the above mentioned reducing agent, a customary reducing agent may be used, however compositions containing as little metal constituent as possible are preferred. For example, formaldehyde, boron hydride, sodium hypophosphate, titanium trichloride, ferrous chloride may be named, at the commonly used amount thereof of 0.1 g/l or more the expected effect of the present invention is obtained. Also, even when adding a large quantity of e.g. 50 g/l or more, a good effect is obtained, however depending on the used amount the treatment period window is not broadened, so that it is not really preferred to use a large amount. Usually the used amount is about 0.1 - 70 g/l.

In the following, examples and comparative examples are set forth for a more detailed description of the invention.

Example 1

A predetermined amount of carboxylic acid shown in the following Table 1 was added to the composition containing 6 g/l of nitric acid and 1 g/l of sulfuric acid as mineral acids, and 2 g/l of chromium chloride as a trivalent chromium source, thereby obtaining the compositions of the present invention. Using the compositions of the present invention, an object to be treated, a galvanized iron plate, was immersed for 15 seconds at 20°C. The formation state of a chromate film obtained is shown in the following Table 1. The color of the excellent chromate film obtained did not change at all after 6 months storage.

Table 1

No.	Amount used Carboxylic acids	0.5 g/l	1 g/l	10 g/l	50 g/l	100 g/l
1	Oxalic acid	△	○	○	○	○
2	Succinic acid	△	○	○	○	○
3	EDTA	△	○	○	○	⊗
4	Citric acid	○	○	○	○	○
5	Tartaric acid	○	○	○	○	○
6	Malic acid	○	○	○	○	○
7	Butane-1,2,3,4- tetracarboxylic acid	○	○	○	○	○



In the above Table 1, Δ indicates that a colorless glossy chromate film is partly formed, \bigcirc indicates that the above film is excellently formed, and \otimes indicates that the film is excellently formed but turned white.

Example 2

As in Example 1, a predetermined amount of carboxylic acid shown in the following Table 2 was added to the composition containing 6 g/l of nitric acid and 1 g/l of sulfuric acid, and 2 g/l of chromium chloride, thereby obtaining the compositions of the present invention. Using these compositions, the same treatment as in Example 1 was performed. The chromate film formation state is shown in the following Table 2. The color of the excellent chromate film obtained did not change at all after 6 months storage.

Table 2

No.	Amount used Carboxylic acids	10 g/l	50 g/l	100 g/l
8	Acetic acid	Δ	\bigcirc	\otimes
9	Thyoglycidic acid	\bigcirc	\bigcirc	\otimes
10	Glycin	Δ	\bigcirc	\otimes
11	Benzoic acid	\times	\bigcirc	-

In the above Table 2, \times indicates that a colorless glossy chromate film is not formed, Δ , \bigcirc , and \otimes indicate the same as above.

Example 3

The results obtained by such a manner as in Example 2 are shown in Table 3.

Table 3

No.	Amount used Carboxylic acids	1 g/l	10 g/l	50 g/l
12	Salicylic acid	\times	\bigcirc	\bigcirc
13	Phthalic acid	Δ	\bigcirc	\bigcirc
14	Thiodiglycolic acid	\bigcirc	\bigcirc	\otimes

In the above Table 3, \times , Δ , \bigcirc , and \otimes indicate the same as those of Example 2.

Treatment time difference measurement

The amount of the carboxylic acids used in the compositions of the present invention in Examples 1 to 3 was maintained constant. The object to be treated was immersed at a temperature of 20°C as in Example 1. The immersion time for forming an excellent film was measured. The results are shown in the following Table 4.



Table 4

No.	Carboxylic acids	Amount used (g/l)	Immersion time (sec)
1	Oxalic acid	10	5 - 30
2	Succinic acid	10	5 - 30
3	EDTA	10	10 - 30
4	Citric acid	10	5 - 40
5	Tartaric acid	10	5 - 40
6	Malic acid	10	5 - 40
7	Butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid	10	5 - 40
8	Acetic acid	50	10 - 20
9	Thyoglycidic acid	10	10 - 20
10	Glycin	50	10 - 20
11	Benzoic acid	50	10 - 30
12	Salicylic acid	10	5 - 30
13	Phthalic acid	10	5 - 30
14	Thiodiglycolic acid	10	5 - 30

Example 4

5 g/l of each of the reducing agents shown in the following Table 5 was further added to the above compositions Nos. 1 to 14, thereby obtaining the compositions of the present invention. Using the compositions to which the reducing agent was added, the object to be treated was immersed at a temperature of 20°C as in Example 1. The immersion time for forming an excellent film was measured. The results are shown in the following Table 5.

Table 5

No.	Type of reducing agent				
	Formaldehyde	Boron hydride	Sodium hypophosphate	Titanium trichloride	Ferrous chloride
1	5 - 60	5 - 60	5 - 60	5 - 60	5 - 60
2	5 - 90	5 - 90	5 - 90	5 - 60	5 - 60
3	5 - 30	5 - 30	5 - 40	5 - 30	5 - 30
4	5 - 120	5 - 120	5 - 120	5 - 90	5 - 90
5	5 - 120	5 - 120	5 - 120	5 - 90	5 - 90
6	5 - 120	5 - 120	5 - 120	5 - 90	5 - 90
7	5 - 120	5 - 120	5 - 120	5 - 120	5 - 120
8	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 25	10 - 25
9	10 - 30	10 - 30	10 - 30	5 - 30	5 - 30
10	10 - 30	10 - 30	10 - 30	10 - 25	10 - 25
11	10 - 50	10 - 50	10 - 50	10 - 50	10 - 50
12	5 - 90	5 - 90	5 - 90	5 - 90	5 - 90
13	5 - 90	5 - 90	5 - 90	5 - 90	5 - 90
14	5 - 60	5 - 60	5 - 90	5 - 90	5 - 90



As is apparent from the above Table 5, if the compositions of the present invention to which the reducing agent was added were used, the range of the treatment time was considerably further extended compared with that of the compositions of the present invention in which no reducing agent was used.

Comparative Example 1

Using a conventional chromate solution containing 1 g/l of CrO_3 , 3 g/l of ammonium acid fluoride, and 20 g/l of 62% nitric acid, a chromate film was formed as in Example 1. As a result, the treatment time for forming an excellent film was 5 to 10 seconds. With the immersion time of 10 seconds or more, the film turned to have a firefly color. Dissolution of galvanized film was violent due to the nitric acid used, thus the base metal (iron plate) appeared. Further, in a few months after the film formation, the colorless film turned to yellow.

Comparative Example 2

Using a treatment solution containing 1g/l of CrO_3 , 10 g/l of 62% nitric acid, and 0.5g/l of sulfuric acid, and using no fluoride, a chromate film was formed as in Example 1. As a result, in the treatment time between 10 to 15 seconds, a colorless chromate film was formed. However, a yellow chromate film was already formed in the peripheral portion of the object to be treated, and a uniform film could not be obtained. If the immersion time is 15 seconds or more, a colored chromate film where the entire film is yellow can be obtained.

[File: UEB\ref2.doc]



(2000)

特 許 願

(特許法第38条
ただし書の規定
による特許出願)

昭和48年5月10日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発 明 の 名 称 無色光沢クロメート皮膜形成用組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 (2)

3. 発 明 者 八尾市山城町4丁目2番6号
後 藤 修 一
(ほか2名)

4. 特 許 出 願 人 大阪市東区道修町三丁目二番地
奥野製薬工業株式会社
代表者 奥 野 義 一

5. 代 理 人 大阪市東区平野町2の10 平和ビル 電話大阪(203)0941番
(5685) 弁 理 士 三 枝 八 郎
(ほか2名)

6. 添附書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 委 任 状 | 1 通 |
| (2) 願 書 副 本 | 1 通 |
| (3) 明 細 書 | 1 通 |
| (4) 図 面 | 1 通 |
| (5) 出願審査請求書 | 1 通 |

4字記号

48-052832

方式
審査



明 細 書

発明の名称 無色光沢クロメート皮膜形成用組成物

特許請求の範囲

1. 鉍酸0.5~30g/l、液中で3価クロムイオンを生成する化合物0.1~100g/lおよびカルボン酸類0.1~100g/lから成ることを特徴とする亜鉛または亜鉛合金の無色光沢クロメート皮膜形成用組成物。
2. 鉍酸0.5~30g/l、液中で3価クロムイオンを生成する化合物0.1~100g/l、カルボン酸類0.1~100g/lおよび還元剤類0.1g/l以上から成ることを特徴とする亜鉛または亜鉛合金の無色光沢クロメート皮膜形成用組成物。

発明の詳細な説明

本発明は亜鉛または亜鉛合金の無色光沢クロメート皮膜形成用組成物に関する。

無色光沢クロメート皮膜は亜鉛または亜鉛を主成分とする合金などの表面の耐蝕性を向上させるとともに、表面の金属光沢を維持するため、亜鉛、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-1934

④3公開日 昭50.(1975) 1.10

②特願昭 48-52832

②2出願日 昭48.(1973) 5.10

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

7371 42

12 A41

亜鉛合金、亜鉛メッキなどを用いる分野において非常に重要なものである。

従来この無色光沢クロメート皮膜形成用組成物としては、無水クロム酸または重クロム酸など浴中で6価のクロムイオンを生成する化合物を主成分とし、この6価クロムイオンに弗酸または弗化物および硫酸、硝酸などの鉍酸類を添加させた浴が知られている。

しかしながら上記弗酸または弗化物を使用する従来の組成物では、その廃液による公害問題が生じ、さらに無色光沢クロメート皮膜形成に際しその適当な浸漬時間の幅が5秒前後と非常に狭く処理操作には熟練を要するとともに、この浸漬時間の幅をはずれると弗酸特有のぼたる色の色調となる。さらにこの組成物を使用して得られる無色光沢クロメート皮膜は短期間の保存または使用により変色し黄色となる。また上記の如き組成物による廃液の公害問題から弗化物を全く使用せず、6価クロムイオンおよび鉍酸から成る組成物を用いる方法も考えられているが、従来よりその組成物

は有色クロメート処理用であり、良好な無色光沢クロメート皮膜は得難い。

上記の如く従来の無色クロメート皮膜形成用組成物は、良好な皮膜を得るための処理時間の幅が非常に狭いこと、および られる皮膜は保存期間中に変色してしまふことなど、その廃液による公害とともに種々の欠点を有するものであり、それらの欠点をすべて解決した新たな無色光沢クロメート皮膜形成用処理液の研究開発が望まれている。

本発明は上記要望に合致した優れた無色光沢クロメート皮膜形成用処理液を提供することを目的としてなされたものである。即ちこの目的は鉍酸 $0.5 \sim 30 \text{ g/l}$ 、液中で3価クロムイオンを生成する化合物 $0.1 \sim 100 \text{ g/l}$ 、およびカルボン酸類 $0.1 \sim 100 \text{ g/l}$ から成る組成物により達成される。

本発明の上記組成物によれば、弗化物の使用による廃液の公害問題を全く生ぜしめず、単に廃液を中和するのみでクロム金属を除去でき、且つその使用に際し処理時間の幅が広く色調むらもなく、

(3)

テトラチオシアンナイトジアンミンクロム酸アンモン、トリオクサトクロム酸カリウム、 μ -ヒドロオキソアコエンネアアミンジクロム塩化物、 μ -ヒドロオキソビスペンタアンミンクロム塩化物、ヘキサアンミンクロム塩化物、ヘキサシアノクロム酸カリウムが挙げられる。

上記3価クロムイオン生成物質の使用濃度は、 pH 又は温度等本発明組成物使用時の処理条件により異なるが、一般的には $0.1 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲で使用でき、 $0.5 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲が望ましく最適な範囲は $1.0 \sim 30 \text{ g/l}$ である。その濃度が 0.1 g/l 未満ではクロメート皮膜が形成されず、 100 g/l を越えて使用する場合にクロメート皮膜が乳白色となり、無色光沢クロメート皮膜を形成させるといふ本発明所期の効果が発揮できなくなる。

更に本発明に使用するカルボン酸類とは広くカルボン酸およびその塩類をも含むものであり、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、トリクロル酢酸、

(5)

大型でかつ複雑な形状を有する被処理体においても無色均一な皮膜が得られる。更に得られる皮膜は長期間放置しても全く変色がおこらないという極めて優れた性質を有するものとなる。

本発明に使用する鉍酸とは、従来のクロメート処理液に使用されるそれと変るものではなく、例えば硫酸、硝酸などが例示でき、その使用量は他の添加物の濃度により若干異なるが $0.5 \sim 30 \text{ g/l}$ が適当であり、 0.5 g/l 未満ではクロメート皮膜の生成が困難であるとともに、被処理亜鉛表面の研磨作用を失ない光沢がなくなる。また 30 g/l を越える範囲では、被処理体たる亜鉛を溶解侵食するため好ましくない。

また上記鉍酸酸性浴中で3価のクロムイオンを生成する物質とはクロム酸塩類、クロムアミン錯塩およびクロムチオシアン錯塩をさし、その代表的なものを例示すれば塩化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム、水酸化クロム、硫酸クロムカリウム、硫酸クロムアンモン、硫酸クロムグアニジニウム、テトラチオシアンナイトジアニリンクロム、

(4)

酢酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、トリカルバリル酸、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、プロパン-1, 1', 2, 3-テトラカルボン酸、ブタジ-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、グリコール酸、チオグリコール酸、乳酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸、りんご酸、くえん酸、グルコン酸、酒石酸、オキザル酢酸、ジグリコール酸、チオジグリコール酸、グリシン、メルカプトこはく酸、安息香酸、フタル酸、マンデル酸、およびサルチル酸など1価又は多価の脂肪族および芳香族カルボン酸、オキシカルボン酸、チオカルボン酸、ならびにアミノ酸など広い範囲で使用できる。なお上記のうち特に好ましい化合物としてはくえん酸、酒石酸、りんご酸があげられる。

上記カルボン酸類の使用量も使用するカルボン酸の種類により、またその処理条件および鉍酸または3価クロムの使用量により異なり、適宜に決定できるが、一般的には $0.1 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲、望ましくは $0.5 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲で使用され、

(6)

上記範囲の下限未満および上限を超える場合3価クロムイオン生成物質のそれと同様のことが言える。なおくえん酸、酒石酸またはりんご酸について特に好適な使用濃度は0.5~50 g/lである。

本発明組成物の使用に際しては、従来公知のクロメート処理方法がそのまま実施できる。即ち例えば亜鉛メッキを被した鉄板を被処理体とする場合、予め常法に従い水洗などを施した亜鉛メッキ板をpH 0.5~4程度とする本発明組成物中に5~50℃（好ましくは常温付近）で所定時間浸漬し、以後単に水洗乾燥させるだけで無色光沢クロメート皮膜が形成される。

本発明組成物を用いる場合、好ましい浸漬時間が従来のクロメート処理液にくらべ2~7倍程度も長くなる。即ち従来の弗化物を用いたクロメート処理液では無色クロメート皮膜を得るための浸漬時間は5~10秒程度でそれ以上浸漬するとぼたる色の皮膜となり無色光沢クロメート皮膜の形成が困難であり、また従来の弗化物を使用しない処理液もその浸漬時間は10~15秒程度であり

(7)

で本発明の所期の効果を発揮する。また多量例えば50 g/l以上加えた場合においても良好な結果が得られるが、使用する量に応じ処理時間の幅が広がるわけではなく、あまり多量に用いるのは好ましくない。通常その使用量は0.1~70 g/l程度である。

以下本発明を更に詳細に説明するため実施例および比較例を挙げる。

実施例 1

鉍酸として硝酸6 g/l および硫酸1 g/l、ならびに3価クロム源として塩化クロム2 g/l から成る組成物に更に下記第1表に示すカルボン酸類の所定量を添加して、本発明組成物を得た。この本発明組成物を使用して鉄板上に亜鉛メッキを施した被処理体を20℃で15秒間浸漬した。得られるクロメート皮膜の生成状態を下記第1表に示す。なお得られた良好なクロメート皮膜は6ヶ月の保存においても全く変色しなかった。

(8)

上記と同様浸漬時間の幅が5秒程度であり、その範囲を超えると有色のクロメートとなっていた。ところが本発明の組成物では使用するカルボン酸により多少異なるが、くえん酸などの使用で5~40秒程度と、その好ましい浸漬時間の幅は非常に長くなり、処理操作が容易となると共に、大型かつ複雑な形状の被処理体においても均一に無色光沢クロメート皮膜を形成させることが可能となる。

本発明は上記の如く鉍酸、3価クロムおよびカルボン酸類から成る組成物に更に還元剤を添加した組成物をも包含するものであり、この組成物によれば均一な無色光沢クロメート皮膜を生成させる処理時間の幅を更に一段と広げることが可能となる。

上記還元剤としては、通常の還元剤が使用できるが、できるだけ金属分の入らない化合物が好ましい。例えばホルムアルデヒド、水素化硼素、次亜リン酸ナトリウム、3塩化チタン、塩化第1鉄などが例示でき、その使用量は通常0.1 g/l 以上

(8)

表 1
検 査

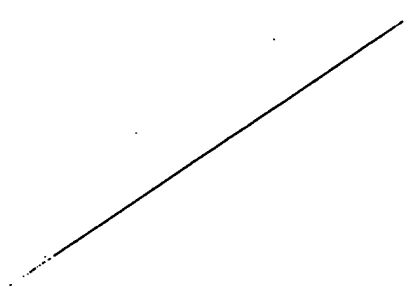
検 査	使用量	カルボン酸類						
		1	2	3	4	5	6	7
0.5 g/l	△	△	△	○	○	○	○	○
1 g/l	○	○	○	○	○	○	○	○
10 g/l	○	○	○	○	○	○	○	○
50 g/l	○	○	○	○	○	○	○	○
100 g/l	○	○	⊗	○	○	○	○	○
炭 酸	炭 酸	こはく酸	EDTA	くえん酸	酒石酸	りんご酸	フタール-1,2,3,4-テトラカルボン酸	

88

ただし上記第1表中△は無色光沢クロメート皮膜が部分的に生成、○は該皮膜が良好に生成および⊗は該皮膜が良好に生成するが白色となることをそれぞれ示す。

実施例2

実施例1と同様硝酸6g/l、硫酸1g/lおよび塩化クロム2g/lから成る組成物に更に下記第2表に示すカルボン酸類の所定量を添加して本発明組成物を得た。該組成物を使用して実施例1と同様に処理し、クロメート皮膜生成状態を下記第2表に示す。なお得られた良好なクロメート皮膜は6ヶ月の保存においても全く変色しなかつた。



00

ただし上記第2表中×は無色光沢クロメート皮膜が生成しないこと、△、○および⊗は上記と同様のことを示す。

実施例3

実施例2と同様にして得られた結果を下記第3表に示す。

第 3 表

No	使用量 カルボン酸類	1g/l	10g/l	50g/l
12	サルチル酸	×	○	○
13	フタル酸	△	○	○
14	チオグリコール酸	○	○	⊗

なお上記第3表中の×、△、○および⊗は上記実施例2と同様のことを示す。

(処理時間差測定)

上記実施例1～3に記載の本発明組成物において使用したカルボン酸類の添加量を一定とし、実施例1と同様に温度20℃で被処理体を浸漬し、

03

特開 昭50-1934 (4)

第 2 表

No	使用量 カルボン酸類	10g/l	50g/l	100g/l
8	酢酸	△	○	⊗
9	チオグリコール酸	○	○	⊗
10	グリシン	△	○	⊗
11	安息香酸	×	○	○

02

良好な皮膜を生成させる浸漬時間を測定した。結果を下記第4表に示す。

第 4 表

No	カルボン酸類	使用量(g/l)	浸漬時間(秒)
1	酢酸	10	5~30
2	こはく酸	10	5~30
3	EDTA	10	10~30
4	くえん酸	10	5~40
5	酒石酸	10	5~40
6	りんご酸	10	5~40
7	ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸	10	5~40
8	酢酸	50	10~20
9	チオグリコール酸	10	10~20
10	グリシン	50	10~20
11	安息香酸	50	10~30
12	サルチル酸	10	5~30
13	フタル酸	10	5~30
14	チオグリコール酸	10	5~30

04

実施例 4

上記第 1 ～ 14 の組成物に更に下記第 5 表に示すそれぞれの還元剤を 5 g/l 添加して本発明組成物とした。次いで還元剤を添加した該組成物につき、実施例 1 と同様に温度 20℃ で被処理体を浸漬し、良好な皮膜を生成させる処理時間を測定した。結果を下記第 5 表に示す。

No	還元剤の種類				
	ホルムアルデヒド	ボロンハイドライド	次亜リン酸ナトリウム	3塩化チタン	塩化第 1 鉄
8	10~30	10~30	10~30	10~25	10~25
9	10~30	10~30	10~30	5~30	5~30
10	10~30	10~30	10~30	10~25	10~25
11	10~50	10~50	10~50	10~50	10~50
12	5~90	5~90	5~90	5~90	5~90
13	5~90	5~90	5~90	5~90	5~90
14	5~60	5~60	5~60	5~90	5~90

特開 昭50-1934 (5)

第 5 表

No	還元剤の種類				
	ホルムアルデヒド	ボロンハイドライド	次亜リン酸ナトリウム	3塩化チタン	塩化第 1 鉄
1	5~60	5~60	5~60	5~60	5~60
2	5~90	5~90	5~90	5~60	5~60
3	5~30	5~30	5~40	5~30	5~30
4	5~120	5~120	5~120	5~90	5~90
5	5~120	5~120	5~120	5~90	5~90
6	5~120	5~120	5~120	5~90	5~90
7	5~120	5~120	5~120	5~120	5~120

上記第 5 表から明らかな通り、還元剤を添加した本発明組成物によれば、処理時間の幅が第 4 表に示す還元剤を使用しない本発明組成物に比し、更に一段と広がる。

比較例 1

CrO₃ 1 g/l, 酸性弗化アンモン 3 g/l および 62% 硝酸 20 g/l から成る従来のクロメート浴を用い、実施例 1 と同様にクロメート皮膜を生成させた。その結果良好な皮膜を生成する処理時間は 5 ～ 10 秒の間であり、それ以上の浸漬時間では怪たる色の皮膜となる。また使用する硝酸による亜鉛メッキ皮膜の溶解が激しく素地金属（鉄板）が現われた。更に皮膜形成後 2 ～ 3 ヶ月で無色皮膜が変色し黄色となつた。

比較例 2

CrO₃ 1 g/l, 62% 硝酸 10 g/l および硫酸 0.5 g/l から成る弗化物を使用しない処理液を用いて実施例 1 と同様にクロメート皮膜を生成させた。その結果処理時間が 10 ～ 15 秒の間で無色クロメート皮膜が形成されたが、被処理体の周囲

はすで黄色クロメート皮膜が生成しており、均一な皮膜は得られなかつた。なお浸漬時間を上記以上とすると全体が黄色の有色クロメート皮膜となる。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 八 郎
(ほか2名)

特開 昭50-1934 (6)
7 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

堺市晴美台3丁14-4-310

芳 片 敏 之

大阪市福島区今開町1-13

三 井 年 家

(2) 代 理 人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル

(6250) 弁理士 保 坂 信 礼

同住所内

(6521) 弁理士 三 枝 英 二